



Ammonium- ja nitraattitypen spektrofotometrinen määritys kaivosvesistä

Jakov Lubenets
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2020

Sisällysluettelo

1. Johdanto	3
2. Spektrofotometria	5
3. Ammoniumtyppi	7
3.1. Indofenolimenetelmä	7
3.2. Reagenssit	9
3.3. Häiriöt	10
3.3.1 Sulfaatti	11
3.3.2 Sulfiitti	12
3.3.3 Rauta	13
3.3.4 Tiosyanaatti	15
3.3.5 pH ...	16
4. Nitraattityppi	17
4.1. Persulfaattihapetus	17
4.2. Häiriöt hapetuksessa	18
4.3. Häiriöt UV-mittauksessa	19
5. Yhteenveto	21
6. Kirjallisuusviitteet	22

1. JOHDANTO

Typpi on yksi yleisimmistä ympäristössä esiintyvistä alkuaineista ja on välttämätön elämän kannalta. Se on amino- sekä nukleiinihappojen rakennusaine, jotka ovat puolestaan proteiinien, DNA:n ja RNA:n pääkomponentteja. Toisaalta jotkut typpiyhdisteet ovat myrkyllisiä ihmiselle ja vesieliöille. Näiden syiden takia typellä on merkittävä rooli vesiekosysteemeissä ja sen kiertoa ympäristössä on pitkälle tutkittu sekä kehitetty monia analyttisiä menetelmiä sen seurantaan varten. Tämä kirjallisuustutkimus on tehty yhteistyössä Agnico-Eagle Finland Oy:n kanssa ja tutkielmassa keskitytään typen määrittämiseen liittyviin haasteisiin sekä matriisihäiriöihin kaivoksen jätevesissä, kun mittauksessa käytetään spektrofotometrisia menetelmiä. Spektrofotometristen menetelmien suuria etuja teollisuusympäristössä ovat yksinkertaisuus sekä nopea analyysiaika, mikä voi olla ratkaiseva tekijä päästöjen seuraamisessa. Kaivosvesi voi kuitenkin aiheuttaa haasteita typen mittauksessa johtuen sen monimutkaisesta näytematriisista sekä korkeista kemikaalipitoisuuksista. Erilaiset ionit, molekyyliyhdisteet sekä kompleksit rajoittavat menetelmien soveltuvuutta ja aiheuttavat häiriöitä mittauksessa, jotka vaikuttavat analyysitulosten luotettavuuteen. Tämän takia menetelmät on validoitava ennen käyttöönottoa ja selvittävät keinot, joiden avulla häiriöt voidaan poistaa tai ottaa niiden vaikutus huomioon tuloksissa.

Vedessä typpi pääosin esiintyy ammoniumtyyppinä ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$), nitraatteina (NO_3^-), nitriitteinä (NO_2^-) sekä orgaanisessa muodossa hiileen sitoutuneena.¹ Spesioksien suhde riippuu veden ominaisuuksista sekä typen lähteistä, jotka määräävät missä muodossa typpi päättyy vesistöön. Ammoniumtyyppellä tarkoitetaan ammoniumionin ja ammoniakkin tasapainoa, jossa spesioksien suhteeseen vaikuttavat veden pH ja lämpötila. Normaalissa luonnonvesissä, joissa pH on alle 8,75, typpi on ionimuodossa, mutta kun pH ylittää 9,75 vallitsee myrkyllisempi ammoniakki.² Yksi mahdollisista typen primäärlähteistä on monien räjähdysaineiden pääkomponentti ammoniumnitraatti (NH_4NO_3). VTT:n raportin arvioiden mukaan 2,5–10% räjähteistä jää kokonaan palaamatta ja osa ammoniumnitraatista päättyy veteen, joko räjähdyspaikalla tai kulkee malmin mukaan rikastusprosessiin, josta se huuhtoutuu prosessiveteen ja lopuksi päättyy vesialtisiin.¹ Korkean liukoisuuden ansiosta (213g /100 g H_2O) ammoniumnitraatti liukenee helposti veteen ammonium- ja nitraatti-ioneina.³ Lisäksi ammoniumioneja muodostuu, kun kullin liuotuskemikaali syanidi tuhotaan vetyperoksidilla

jäteveden käsittelyssä. Toinen nitraattina liukeneva kemikaali on hiilipesussa käytettävä typpihappo, joka on vahva happo ja protolysoituu täydellisesti.^{1,4} Jonkin verran tyypeä esiintyy nitriitteinä, sekä orgaanisiin yhdisteisiin sitoutuneena, mutta tässä tutkielmassa ei keskitytä kyseisiin yhdisteisiin, koska niiden pitoisuudet ovat nitraatti- ja ammoniumtyyppeen verrattuna erittäin pieniä. Taulukkoon 1 on koottu muutamia yleisiä menetelmiä, joita voidaan käyttää nitraatin sekä ammoniumtyypen määrittämiseen. Taulukossa 2 on esitetty keskeiset tyypiyhdisteiden reaktiot ja tyypipäästöjen lähteet kaivosteollisuudessa.

Taulukko 1: Analyysimenetelmiä ammoniumtyypen mittaukselle vedestä.

Analyytti	Menetelmä	Määrittämisalue (mg L ⁻¹)	Kommentit ja häiriöt	Viite
NH ₄ ⁺	Spektrofotometria (Nessler reagenssi ^A)	0,85–5	Yksinkertainen Myrkyllinen – Hg	5
NH ₄ ⁺	Titrimetria	0,1–10	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Al, fosfaatit	6
NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻	Ionikromatografia, detektointi: sähköjohtavuus tai UV- spektrofotometria	0,1–10 0,1–50	Na ⁺ ClO ₃ ⁻	6
NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻	Potentiometria (Ioniselektiivinen elektrodi)	0,03–1400 0,14–1400	Korkeat ionipitoisuudet, nopea	7
NO ₃ ⁻	Spektrofotometria (210 nm)	0,2–11	Org. aines voi häiritä. Yksinkertainen, nopea	7
NO ₃ ⁻	Spektrofotometria (Kadmium- pelkistysmenetelmä ^B)	0,05–1	Erittäin herkkä Myrkyllinen (Cd)	7

A – muodostaa yhdisteen, joka absorboi säteilyä 425 nm aallonpituudella.

B – pelkistys nitraatiksi, joka reagoi muodostamalla värillisen yhdisteen ja absorboi säteilyä 540 nm aallonpituudella.

Taulukko 2: Tyypiyhdisteiden keskeisimmät reaktiot kaivosympäristössä.

Prosessi	Kemiallinen reaktio
Ammoniumtyypen tasapaino vedessä	$NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l) + NH_3(aq)$
Ammoniumnitraatin liukeneminen	$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{(H_2O)} NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$
Syanidin tuhoaminen vetyperoksidilla ⁴	$CN^-(aq) + H_2O_2(aq) \rightleftharpoons CNO^-(aq) + H_2O(l)$ $CNO^-(aq) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$
Typpihapon protolyysi	$HNO_3(aq) \xrightleftharpoons{(H_2O)} H^+(aq) + NO_3^-(aq)$

2. SPEKTROFOTOMETRIA ^{8,9}

Spektrofotometria on analyysimenetelmä, jota käytetään laajasti kvantitatiivisissa mittauksissa. Se perustuu ionien sekä kemiallisten yhdisteiden kyvyn absorboida säteilyä niille ominaisella aallonpituudella. Kun foton osuu yhdisteen, se voi absorboitua, jonka seurauksena elektroni virittyy korkeampiin energiatiloihin, mikäli säteilyn energia vastaa virittymisenergiaa. Absorption seurauksena valon intensiteetti laskee, mitä voidaan havaita detektorin avulla. Absorboituneen valon määrä kuvataan absorbanssilla (A), joka on logaritmi näytteen saapuvasta ja poistuvasta säteilyn intensiteettien suhteesta. Edelleen Beer-Lambertin laki (**kaava 1**) esittää absorbanssin lineaarista riippuvuutta valotien pituudesta (d), aineen konsentraatiosta liuoksessa (c) ja sen kapasiteetista absorboida valoa (ϵ) tietyllä aallonpituudella (λ). Viimeistä tekijä (ϵ) sanotaan molaariseksi absorptiokertoimeksi (absorptiviteetti) ja se on riippuvainen aineen elektronirakenteesta sekä geometriasta. Laimeissa liuksissa, jossa analyytin vuorovaikutus muiden molekyylien kanssa on vähäisempi, ϵ on konsentraatiosta riippumaton, mikä mahdollista pitoisuuksien määrittämisen. Mittausta varten spektrofotometri kalibroidaan standardiliuksilla, jonka aallonpituutta, jossa absorptio on voimakkain (A_{\max}) käytetään pitoisuuden määrittämisessä Beerin lain avulla. A_{\max} käyttö perustuu siihen, että se antaa vahvimman signaalin ja sillä alueella ϵ muuttuu vähiten aallonpituuden muuttuessa.

$$\lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = A = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (1)$$

Spektrofotometriassa säteilynlähde, kuten ksenon- tai deuteriumlamppu lähettää jatkuva säteilyä, jota hajotetaan prismalla, mono- tai polykromaattilla ja kohdistetaan kapea aallonpituusvyöhyke näytekyvetiin. Tämä on olennainen osa, koska muiden aallonpituuksien säteily, jota kutsutaan hajavaloksi (engl. Stray light) voi aiheuttaa spektraalisia häiriöitä. Lopuksi kyvetin läpi kulkeva säteily osuu detektorin, jossa se synnyttää virran. Menetelmä edellyttää korkeaa molaarista absorptiokerrointa, mitä havaitaan epätydyttyneillä orgaanisilla yhdisteillä, joilla tapahtuu elektronin virittyminen molekyylin p-orbitaalille. Tämä mahdollistaa orgaanisten molekyylien lisäksi epäorgaanisten ionien mittaamista, kun ne ovat käyneet läpi kompleksin- tai värinmuodostusreaktioita. Sen lisäksi voidaan käyttää varauksensiirtokomplekseja, jossa säteily aiheuttaa elektronin siirtoa kompleksin toisesta atomista toiselle. Esimerkiksi rautasyanidissa ($\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$) elektroni siirtyy tiiosyanaatista

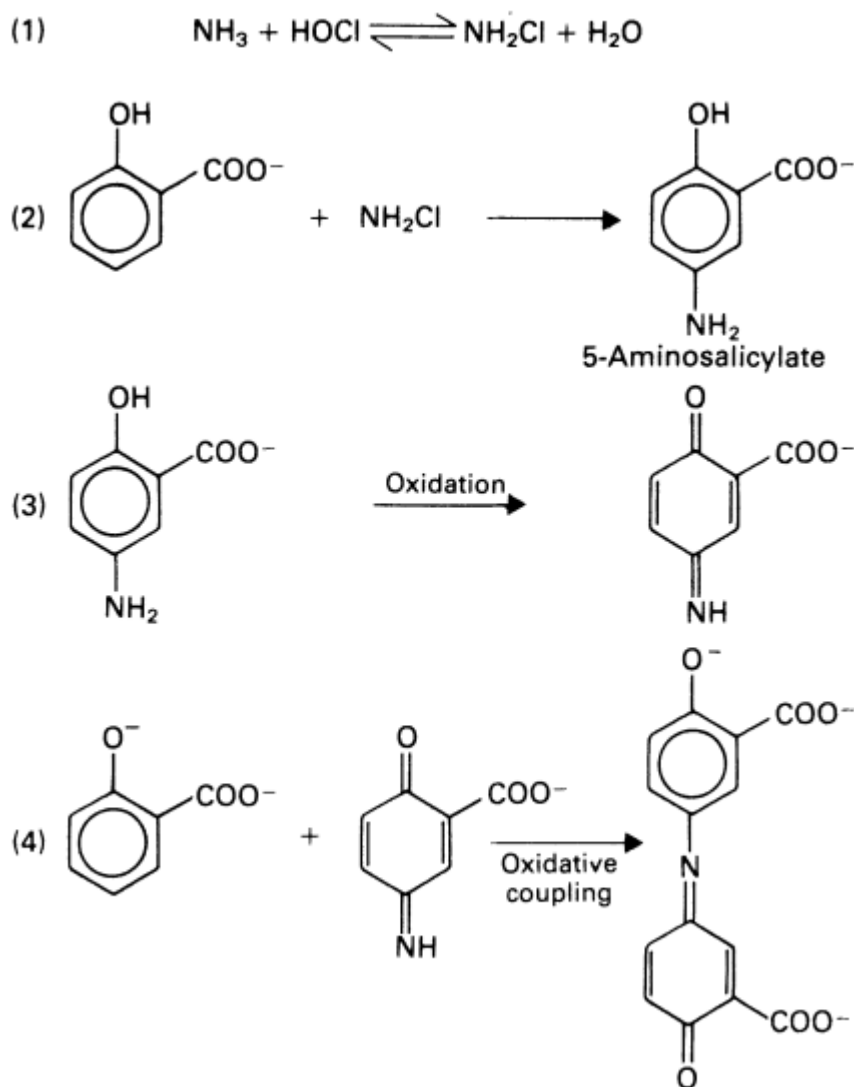
raudalle. Jotkut ionit, kuten nitraatti ja karbonaatti (CO_3^{2-}), voidaan mitata suoraan ilman kompleksimuodostusta.

Häiriöt spektrofotometriassa voivat olla laitteen tai näytteen aiheuttamia. Hajavaloa muodostuu säteilyn sironnasta laitekomponenttien pinnalta ja se kasvattaa signaalia detektorissa. Hajavalon vaikutus voi olla ongelmallista, mikäli näytteen absorptio on voimakasta ja detektorin saapuvan hajavalon osuus kasvaa suhteessa kokonaissäteilyyn. Se on varsin merkitsevä UV-mittauksessa, koska alle 230 nm aallonpituuksilla laitteisto absorboi enemmän säteilyä ja alle 200 nm ilmakehän happi alkaa myös absorboimaan. Lisäksi suuri hajavalon määrä verrattuna mittaussäteilyn on mahdollista, kun lampun emittoima jatkuva säteily antaa matalan intensiteetin käytetyllä aallonpituudella tai detektorin herkkyys on suhteellisen korkea hajavalon alueella. Näissä tapauksissa Beer-Lambertin lain lineaarinen alue kapenee ja maksimiabsorbanssi laskee. Muita häiriöitä ovat kiinteät pinnat, jotka estävät säteilyn kulkua tai lisäävät sirontaa. Näitä ovat esimerkiksi saostumat tai kyvetin pinta, josta jälkimmäinen voidaan korjata referenssimittauksella käyttämällä, puhdasta, ehjää ja rakenteellisesti samanlaista kyvettä. Analysoitavan aineen lisäksi, muut matriisiaineet voivat absorboida säteilyä, mikä aiheuttaa virhettä, jos spektrit menevät päällekkäin ja varsinainen analyytti ei ole erotettavissa. Häiriön vakavuus riippuu aineiden konsentraatioista, molaarisesta absorptiokertoimesta sekä absorptioaallonpituudesta ja voi johtaa positiivisen virheeseen, koska spektrien päällekkäisyys lisää taustaa, jolloin saadaan summaspektri ja spektraalisen peittämän takia liian suuri tulos. Ääritapauksissa toisen yhdisteen spektri se voi peittää analyytin kokonaan. Kemialliset häiriöt ovat puolestaan mahdollisia, jos matriisi yhdisteet reagoivat värinmuodostuksen aikana reagenssien tai analyytin kanssa ja vaikuttavat analysoitavan aineen muodostumisnopeuteen tai muodostumisasteeseen.

3. AMMONIUMTYPPI

3.1. Indofenoli-menetelmä

Ammoniumtyppi on vallitseva typpiyhdiste, jota muodostuu kultakaivostoiminnan seurauksena. Sen seuranta on tärkeä ympäristöpäästöjen näkökulmasta, mutta se voi olla myös hyödyllinen työkalu, joka heijastaa räjähdystöiden laatua ja räjähteitten vuotomäärää. Vedessä esiintyvä ammoniumtyppeä on jo pitkään mitattu spektrofotometrisesti indofenolin avulla (IPB), jonka muodostuminen perustuu Berthelotin reaktioon. Menetelmä tarjoaa hyvän herkkyuden sekä matalat toteamisrajat ja on selektiivinen ammoniumtypelle verrattuna muihin vedessä esiintyviin typpispesieksiin, pois lukien aminohapot sekä urea. Tässä työssä on tarkasteltu IPB – menetelmään pohjautuva standardia SFS-ISO 15923-1:2018 ammoniumin seuranta varten. Se on kansainvälisesti hyväksytty menetelmä, joka sopii tietyntyyppisille jätevesille. Menetelmä on halpa ja yksinkertainen koostuen vain kahdesta vaiheesta: reaktion eteneminen reagenssilisäyksen jälkeen sekä spektrofotometrinen mittaus. Lisäksi sen etuja ovat lyhyt reaktion etenemisaika (480 sek.), sekä vähäinen häiriöalttius, vaikka näytteen sulfaattipitoisuus on korkea, mikä on varsin tärkeä rikkipitoista malmia käsiteltävien kaivosten tapauksissa. Berthelotin reaktion seurauksena muodostuu konjugoitunut indofenoli (IP), joka absorboi voimakkaasti säteilyä 630–720 aallonpituudella, mikä mahdollistaa spektrofotometriseen mittaukseen perustuvan määrityksen. Krom ehdottama mekanismi Berthelotin reaktiolle on esitetty kuvassa 1 ja siitä voidaan havainnollista neljä päävaihetta: kloroamiinin, 5-aminosalisylaatin, kinonin sekä indofenolin muodostus.¹⁰⁻¹²



Kuva 1. Indofenolin muodostuminen salisylaatista Berthelotin reaktiolla Krom mukaan.¹⁰

Ammoniakki on vallitseva muoto tasapainossa $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ kun pH on $> 9,75$. Ammoniakki hapettuu hypokloriitin läsnäollessa muodostaen kloroamiinin. Sen jälkeen kloroamiini reagoi fenolin tai sen johdannaisen, kuten salisyylihapon tai o-fenyylifenolin kanssa, liittymällä para-asemaan hydroksyyli ryhmän nähden muodostaen aminosalisylaatin, josta monimutkaisen reaktion kautta saadaan kinoni. Reaktion loppuvaiheessa salisyylihappo reagoi kinonin kanssa ja lopputuotteena muodostuu indofenoli.^{10,11} Tässä työssä tarkasteltava salisyylihaposta muodostunut indofenoli saavuttaa absorptiohuipun aallonpituudella 650–660 ja absorbanssi

mitataan 660 nm:ssa. Taulukkoon 3 on koottu analyysituloksia erilaisista vesinäytteistä, joiden ammoniumtypen pitoisuus määritettiin spektrofotometrisesti indofenolin muodostuksella.

Taulukko 3: Tulokset ammonium mittauksesta IPB-menetelmällä, spektrofotometrillä mitattuna.

Näytetyyppi	Näytteiden pitoisuudet (mg L ⁻¹)	Toteamisraja (mg L ⁻¹)	Huomautukset/ poikkeukset standardista	λ_{max}	Viite
Jäte/jokivesi	5 x 0,01–0,31	0,015	Hypokloriitti, ei sitraattia	660	11
Kanaalivesi ^A	7 x 0,68–3,86	0,27	Hypokloriitti, Booraksi	660	13
Kaupungin jokivesi ^B	7 x 0,017–0,206	0,04–1,2	Hypokloriitti, Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ , Tymoli	690	14

A - Mae Kha kanaali, Chiang Mai provinssi, Thaimaa.

B - Asakami joki, Matsue, Japani.

3.2. Reagenssit

Berthelotin reaktiossa on useita välivaiheita, jotka sisältävät eri reaktioita ja mahdollistavat erilaisia reagenssiyhdistelmiä. Reagenssien valinnalla, määrällä sekä lisäämisjärjestyksellä on vaikutusta ja tätä on käsitelty monissa tutkimuksissa vuosien myötä. Tässä kappaleessa tarkastellaan mahdollisia kriteerejä, jotka vaikuttivat kyseisten reagenssien valintaan standardissa SFS-ISO 15923-1:2018. Hypokloriitin lähteenä käytetään tässä standardissa diklorosyanoauraatin (DIC) suolaa, joka hydrolysoituu emäksisissä olosuhteissa. Se on stabiili kiinteä yhdiste huoneenlämpötilassa ja veteen helposti liukeneva, minkä ansiosta on mahdollista valmistaa liuoksia, joiden tarkka pitoisuus tunnetaan ilman jatkuva standardointia. Laimea DIC ei vaikuta merkittävästi menetelmän herkkyyteen ja sen vesiliuos on stabiilimpi kuin hypokloriitin, joka hajoaa muodostaen happikaasua sekä kloraatti-ioneja.¹⁵ Lisäksi on osoitettu, että DIC:llä on katalysoivia ominaisuuksia, kun sitä käytetään yhdessä varsinaisen katalyytin kanssa ja maksimiabsorbanssi saavutetaan nopeammin.¹⁶

Käytettävän fenolin rakenne ja funktionaaliset ryhmät vaikuttavat lopputuotteen absorptio-ominaisuuksiin, kuten molaariseen absorptiokertoimeen ja absorptiohuipun aallonpituuteen. Fenoliseksi reagenssiksi on valittu natriumsalisylaatti, koska se on vähemmän myrkyllinen verrattuna perinteiseen fenoliin, joka voi absorboitua ihoon tai muodosta muita myrkyllisiä johdannaisia, kuten o-klorofenolia. Salisyylaatti myös säilyy pidempään, salisylaattiin verrattuna fenoli hapettuu säteilyn tai hapen vaikutuksesta. Lisäksi salisyylaatti on helposti liukeneva, mikä helpottaa reagenssien valmistamista ja salisylaatin analyttiset ominaisuudet, kuten herkkyys ja reaktion kinetiikka, ovat samaa suurusluokkaa.^{10,15,16}

IP:n muodostusreaktiota katalysoi natriumnitroprussidi (NP), joka stabiloi monokloroamiinin muodostusta korkeassa pH:ssa ja nopeuttaa reaktiota. On osoitettu, että kloorin läsnäollessa NP voi muodostaa pentasyanoferraatti-kompleksin, jota käytetään bentsokinonien hapetuksessa orgaanisessa kemiassa. Tämä viittaa siihen, että NP voi katalysoida myös reaktion viimeisen vaiheen, jossa IP muodostuu kinonista ja salisylaatista.¹⁰ Lisäksi tässä menetelmässä käytetään trinatriumsitraattia, koska se kompleksoi Ca^{2+} sekä Mg^{2+} ioneja, jotka saostuvat hydroksideina ja ovat merkittäviä häiriötekijöitä esimerkiksi meriveden analytiikassa.^{10,16}

3.3 Häiriöt

Kun indofenolimenetelmää käytetään kaivosvesien analytiikassa, täytyy ottaa huomioon kaivosvesinäytteiden poikkeavuus luonto- ja kaupunkivesistä, joiden matriisi ei aiheuttaa yhtä paljon haasteita mittauksessa ja epävarmuutta lopputuloksissa. Tämän takia tässä kappaleessa tarkastellaan muutamia yleisiä yhdisteitä, jotka voivat aiheuttaa häiriöitä ammoniumtypen analysoimisessa. Taulukkoon 4 on koottu tutkimustulosten virherajat ja suurimmat sallitut pitoisuudet joillekin tässä kappaleessa käsitettäville yhdisteille.

Taulukko 4: Tutkimustulosten virherajat ei häiriöioneilla ammoniumin spektrofotometriselle määrittelykselle IPB-menetelmällä mitattuna.

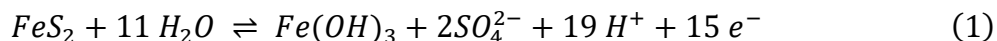
Näytteen pitoisuus	Ioni (mg L ⁻¹)	Virhe (%)	Huomautukset/ poikkeukset standardista	λ_{\max}	Viite
2,0 mg L ⁻¹ (NH ₂ Cl)	SO ₄ ²⁻ 2000 Fe ³⁺ 25	3	Hypokloriitti, Kaliumnatriumtartraatti	703	17
2 mg L ⁻¹ (NH ₄ ⁺) ^A	SO ₄ ²⁻ 2000 Fe ^{2+/3+} 0,1	5	Hypokloriitti, Booraksi	660	13
0,60 mg L ⁻¹ (NH ₄ ⁺)	SO ₄ ²⁻ 6000 Fe ³⁺ 5	5	Hypokloriitti, Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ , Tymoli	690	14
1,0 mg L ⁻¹ (NH ₄ ⁺) ^B	SO ₃ ²⁻ 88 SO ₄ ²⁻ 106	3 12	Hypokloriitti, Fenoli,	625	18
-	Ionien suhde SCN ⁻ :NH ₄ ⁺ 100:1	-	Hypokloriitti, EDTA, Booraksi, Fenoli(vesi/etanoliliuoksessa)	625	19

A – SIA-menetelmä ammoniumin sekä fosforin peräkkäiselle mittaukselle.

B – arvot ovat suhteutettu artikkelissa annettujen tulosten perusteella.

3.3.1 Sulfaatti

Sulfaattiin primäärilähteitä kultakaivoksessa ovat rikkipitoiset malmimineraalit kuten pyriitti tai arsenopyriitti, joita hapetetaan autoklaavissa. Pyriitin hapettuminen on esitetty reaktioyhtälössä 1.⁴



Vedessä sulfaatti voi esiintyä useammassa muodossa kuten esimerkiksi vapaana ionina tai varsinkin korkeissa pitoisuuksissa saostuneena niukkaliukoisena CaSO₄.³ Suurin osa CaSO₄ tai muita saostumia poistetaan suodatuksen yhteydessä, mutta pH:n sekä lämpötilan kasvu analyysin aikana voivat vaikuttaa CaSO₄:n saostumiseen ja edistää sitä määrittelyn aikana. Tässä tapauksessa kyseessä on häiriö, jossa säteilyn vapaa kulku kyvetin läpi estyy ja absorbanssi kasvaa. On otettava huomioon, että standardissa käytetään natriumsitraattia, joka on naamiointireagenssi ja kompleksoi Ca²⁺-ioneja, mikä vähentää todennäköisyyttä, että CaSO₄ alkaa saostumaan. Tilanteissa, jossa saostumista kuitenkin esiintyy (eivätkä suodatus, natriumsitraatti ja laimentaminen pystyvät poistamaan häiriön vaikutusta), on otettava käyttöön

vaihtoehtoisia referenssimittauksia. Vastaavalla tavalla täytyy huomioida myös muu kiintoaines.

Monet tutkimukset tarkastelevat epäorgaanisten ionien häiriövaikutuksia analyysilaitteistoa suunniteltaessa. Useimmiten mittausten menetelmissä käytettävät reagenssit sekä niiden suhteet poikkeavat standardista, mutta tästä huolimatta niiden taustalla oleva kemia on sama. Yleisen trendin mukaan sulfaatti ei häiritse merkittävästi ammoniakkin mittausta ja IPB-menetelmä kestää korkeita sulfaattipitoisuuksia. Tao et al. käyttivät Berthelotin reaktiota monokloroamiinin määrittämiseen salisylaatin sekä NP:n avulla. Tulosten mukaan $2.0 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_2\text{Cl}$ -pitoiselle näytteelle $2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ on raja, joka aiheuttaa 3 %:n virheen.¹⁷ Tuloksia voi selittää sulfaatti-ionin stabiilisuus, sekä pieni absorptio UV-alueella kaukana käytettävästä mittausaallonpituudesta.²⁰

3.3.2 Sulfiitti

Toinen rikkimalmin hapetuksen mahdollinen tuote on sulfiitti, joka esiintyy vedessä joko SO_3^{2-} -ionina tai bisulfiittina HSO_3^- veden pH:sta riippuen.²¹ Sulfiitti on nukleofiili, ja voi reagoida kinonien kanssa muodostamalla muita johdannaisia, mitä käytetäänkin hyväksi esimerkiksi elintarvike- ja viiniteollisuudessa, tällöin sulfiitti pelkistää o-kinoneja enemmän stabiiliksi 1,2-dihydroksibentseeniksi ja estää haitallisia maku- tai värimuutoksia. O-kinonien rakenne poikkeaa Berthelotin reaktiossa muodostuvasta parakinonista, jossa NH-ryhmä on hapen vastakkaisella puolella. Tätä reaktiota ei kuitenkaan voi poissulkea johtuen kinonien taipumuksesta reagoida nukleofiilien kanssa. Mikäli reaktio etenee analyysin aikana, se kilpailee indofenolin muodostuksen kanssa Berthelotin reaktion viimeisessä vaiheessa ja on absorbanssia laskeva kemiallinen häiriö.^{16,22}

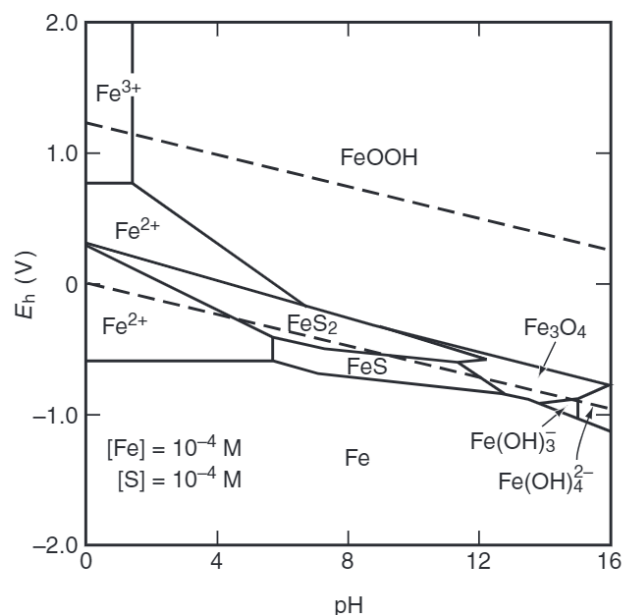
Hapellisessa ympäristössä sulfiitti hapettuu stabiilimmaksi sulfaatiksi, mikä on termodynaamisesti edullista ($\Delta G^0 = -50,3 \text{ kJ/e}^-$).²¹ Tämän takia sulfiittia esiintyy vedessä erittäin pienissä pitoisuuksissa ja sen mittaaminen voi olla haastava ilman stabiloiva reagenssia. Tsunogai et al. esittivät kokeellisia tuloksia, joiden mukaan huoneenlämpötilassa sulfiitin puoliintumisaika deionisodussa vedessä on 80 tuntia, mutta se laskee merkittävästi jos rauta(III)-ionien pitoisuus on 0,1 ppm, koska ne katalysoivat reaktiota ja nostavat

reaktionopeutta 30-kertaiseksi. Vastaavasti on otettava huomioon muiden metallien ja matriisiaineiden vaikutus hapettumisen nopeuteen.²³

Ngo et al. tutkimuksessa eri aineiden vaikutusta ammonium mittauksen selvitetiin kokeellisesti. Tuloksien mukaan 0,5 mM NH_4Cl -liuoksen absorbanssi kasvoi 3%, kun 10 mM Na_2SO_3 lisättiin joukkoon ja vertailtiin tulosta näytteeseen ilman sulfiittia 625 nm aallonpituudella. Tämä vastaa 9 mg NH_4^+ ja 800 mg SO_3^{2-} .²⁴

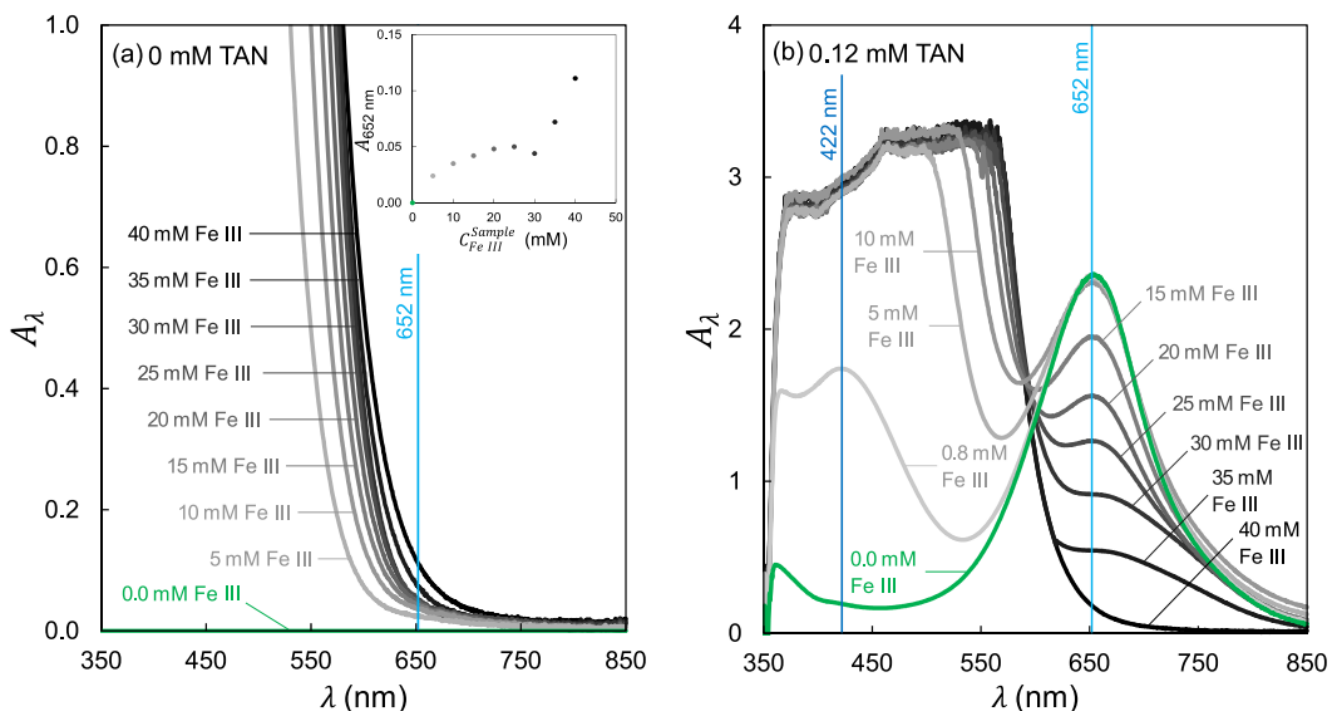
3.3.3 Rauta

Sulfaatin lisäksi malmin hapetuksen yhteydessä vapautuu myös rauta(III)-ioneja, sekä pieni määrä rauta(II)-ioneja, joista jälkeempään muodostuu erilaisia yhdisteitä, kuten esimerkiksi FeOOH tai $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Valtaosa näistä spesieksistä ovat veteen liukenemattomia ja ne esiintyvät stabiileina yhdisteinä jätevedessä.³ Esimerkiksi vapaat rauta (III)-ionit muodostavat veteen liukenemattoman rauta (III)hydroksidin ja varsinkin emäksisissä (pH=11) olosuhteissa reaktion tasapaino on tuotteiden puolella.⁴ Mahdolliset rautayhdisteet on esitetty raudan Pourbaix-diagrammissa (kuva 2).



Kuva 2: Fe-S-H₂O systemin Pourbaix-diagrammi 25 °C.⁴

Vapaa rauta häiritsee muodostamalla rauta(III)hydroksidia, mikä laskee pH:ta ja vaikuttaa IPB:n muodostumiseen. Giner-Sanz et al. esittävät tuloksia, jossa 0,14 mM ammoniumnäytteen absorbanssi laski 2,4:sta 1,8:aan kun 20 mM rauta(III) oli lisätty. Tämä osoittaa että kalibroitokuvaja on käyttökeltoton, jos se ei ottaa huomioon näytteen rauta(III)-ionien pitoisuutta ja mahdollista pH laskua. Samassa tutkimuksessa raudan ylimäärä on aiheuttanut myös leveän signaalin 550 nm alueella (kuva 3), mikä voi johtua valon sironnasta, kun muodostuu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tai mahdollisesti Fe-salisylaatti-komplekseja.¹⁸ Tämä voi puolestaan aiheuttaa spektraalisen häiriön mittauksessa, koska signaali osuu varsinaiselle mitta-alueelle aiheuttaen signaalin peittämää sekä absorbanssin kasvua. Ongelma on merkitsevä varsinkin prosessiliuoksissa ja lietteissä, missä raudan pitoisuus on korkea. Pahimmassa tilanteessa signaalin peittäminen voi olla niin suuri, että absorbanssi kasvaa merkittävästi ja analyysi on mahdoton. Vastaavalla tavalla kuin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tapauksessa, täytyy ottaa huomioon myös muiden kolloidisten rautakompleksien absorbtio UV-näkyvän valon aallonpituudella.

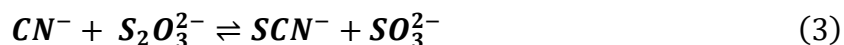


Kuva 3: Raudan sekä 0 ja 0,12 mM ammoniumtypen absorptiospektri eri rautapitoisuuksilla, Berthelotin reaktiolla mitattuna spektrofotometrisesti.¹⁸

Raudan aiheuttamalle häiriölle on esitetty ristiriitaisia tuloksia. Erään tutkimuksen mukaan saadaan alle 5% virheraja, kun rauta (II, III)-ionien suhde ammoniumtyyppeen ei ole yli 0,05:1. Toisaalta monokloroamiinin määrittämisessä 25 mg L⁻¹ rauta (III)-ionipitoisuus antoi alle 3% virherajan kun kloroamiinin pitoisuus oli 2,0 mg L⁻¹.^{13,17} Tulosten eroon on voinut vaikuttaa se että monokloroamiinin määrittämisessä mittaus tehtiin 703 nm:ssä, mikä on kauempana raudan spektristä tai menetelmien puskurointikapasiteetti vapaalle raudalle on ollut erilainen.

3.3.4 Tiosyanaatti

Tiosyanaattia muodostuu prosesseissa, jossa kultaliuotuksen käytettävä syanidi reagoi rikkiyhdisteiden kanssa. Esimerkiksi alkuainerikin, tiosulfaatin sekä sulfidien reaktiot ovat esitetty yhtälöissä 2-4.⁴ Tiosyanaatti on nukleofiili ja biohajoava yhdiste, jonka analysointi vaati kestäväointiä matalassa (pH < 2) tai korkeassa pH:ssa.⁷ Kuten raudan tapauksessa myös tiosyanaatti voi esiintyä eri muodoissa vapaan ionin lisäksi, minkä takia on selvitettävä kokeellisesti, aiheuttavatko tiosyanaattispesieksit spektraalisia häiriötä ja voivatko vapaat ionit reagoida analyysireagenssien kanssa.



Vapaa rauta reagoi tiosyanaatin kanssa muodostaen komplekseja [Fe(SCN)_x]^{+3-x} (x=1-6), jotka antavat kirkkaan punaisen liuoksen ja absorboivat voimakkaasti säteilyä 460 nm:n aallonpituudella, mitä käytetään hyväksi tiosyanaatin määrittämisessä.⁷ Tiosyanaattikompleksi voi häiritä ammoniummäärittystä, mutta sen absorptiospektri on Fe(OH)₃ kanssa samalla aallonpituusalueella ja lopullinen vaikutus tulee riippuman eri kompleksien keskeisestä suhteesta. Raudan lisäksi on otettava huomioon, että Berthelotin reaktiossa muodostuu kinoneja, jotka ovat alttiita nukleofiiliselle hyökkäykselle. Kyseessä voi olla samankaltainen häiriö kuten aiemmin esitettyssä sulfiittiin tapauksessa, mikäli tiosyanaatti reagoi kinonien kanssa ja indofenolin muodostus laskee.

Tiosyanaattia koskevaa spektraalista dataa on niukasti saatavilla, koska useammat tutkimukset keskittyvät nimenomaan sen rautakompleksien tutkimiseen. Ariza et al. esittivät kokeellisia tuloksia tiosyanaatin aiheuttamasta häiriöstä. Tutkimuksen mukaan tiosyanaatti ei häiritse merkittävästi kun $\text{SCN}^- : \text{NH}_4^+$ -ionien suhde on 100:1. Anlyysimenetelmä perustui Berthelotin reaktioon, mutta käytettäviä reagensseja olivat hypokloriitti, fenoli, EDTA ja liuottimeen oli sekoitettu etanolia, jolloin absorbanssi mitattiin aallonpituudella 625 nm.¹⁹ Lisäksi Searle P. esittää review-tutkimuksessa viittauksia tutkimuksiin, joissa on havaittu tiosyanaattista johtuvia häiriöitä.¹⁰

pH

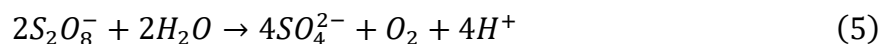
pH vaikuttaa useampaan reaktiovaiheeseen ja on olennainen tekijä onnistuneen analyysin kannalta. Tämä voi asettaa haasteita, koska reaktion eri vaiheet toimivat parhaiten eri pH-alueilla ja reagenssivalinalla, sekä lisäysjärjestyksellä on myös vaikutusta. Luotettavien tulosten saavuttamiseksi optimi pH-alue on selvitettävä kokeellisesti, esimerkiksi testaamalla erilaisten näytteiden lähtö-pH-arvojen vaikutusta absorbanssiin. Tässä on kuitenkin otettava huomioon standardissa määrätyt pH-arvot (5-9), sekä kirjallisuudesta saatavilla oleva taustatieto. Matalampi pH kestävöi näytteen ja estää NH_3 :n haihtumista, sekä antaa sitraatille mahdollisuuden kompleksoida Ca^{2+} ennen kuin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alkaa saostua. Eri tutkijoiden mukaan optimi pH-arvot monokloroamiinin muodostuksen kannalta vaihtelevat laajasti välillä 8,5–11,5.^{10,12} Toisaalta NP edistää monokloroamiinin muodostusta myös korkeammalla pH-alueella, ja katalysoituna reaktio ei ole niin herkkä pienelle pH:n vaihtelulle. Reaktion kannalta korkeampi pH on myös suotuisa, koska silloin typen tasapaino on ammoniakkin puolella ja salisylaatin ionisoitumisaste on korkeampi, mikä nopeuttaa reaktiota.¹⁰ Välituotteiden lisäksi korkeampi pH nostaa myös indofenolin ionisoitumisastetta, koska siinä on happamia funktionaalisia ryhmiä. Tämän seurauksena absorbtioenergia laskee ja λ_{max} siirtyy spektrissä pidemmälle aallonpituusalueelle ionisoitumisasteen mukaan.

4. KOKONAISTYYPPI NITRAATTINA

4.1. Persulfaattihapetus

Nitraatti-ioni on toiseksi yleisin typpispesies kultakaivosten jätevesissä ja on sen vuoksi tärkeä päästömittari. Nitraatti-ionissa typpi esiintyy korkeimmalla hapetusluvullaan (+IV), jonka vuoksi se on typpiyhdisteiden hapetuksen lopputuote. Tämä mahdollistaa nitraatin käytön kokonaistypen määrittämisessä sen jälkeen, kun kaikki typpiyhdisteet on saatu hapetettua nitraattimuotoon. Kokonaistyyppi on puolestaan ympäristöviranomaisen valvoma päästömittari. Edellä mainittuun voidaan käyttää persulfaattihapetusta, jossa epäorgaaninen, sekä osa orgaanisesta tyyppistä hapetetaan nitraatiksi ja se mitataan jälkeensä nitraatteina tai pelkistetään nitriitteiksi.^{7,25}

Persulfaatti on erittäin vahva hapetin, joka hajoaa radikaaleiksi erilaisten aktivoitumisprosessien seurauksena. Tähän mekanismiin perustuu esimerkiksi standardi SFS-ISO 11905-1, jossa aktivoitumista suoritetaan 120° C:ssa emäksisissä olosuhteissa ja reaktion seurauksena muodostuu sulfaatti ($SO_4^{\cdot -}$), superoksidi ($O_2^{\cdot -}$), sekä mahdollisesti muita radikaaleja, jotka hapettavat typpiyhdisteitä nitraateiksi.²⁶ Yksinkertaistettuna persulfaatin hajoaminen on esitetty reaktioyhtälössä 5.²⁷



Persulfaatin kyky hapettaa valtaosa typpiyhdisteistä mahdollistaa sen käytön typen kokonaispäästöjen lisäksi myös orgaanisen typen määrittämiseen sen jälkeen, kun epäorgaanisten spesieksien pitoisuudet tunnetaan. Menetelmän muita etuja ovat yksinkertainen instrumentaatio, toteutustapa sekä suhteellisen nopea reaktioaika (30 min). Lisäksi se on turvallisempi näytteenkäsittelymenetelmä kuin Kjeldahlin menetelmä, jossa käytetään katalyyttinä myrkyllistä seleeniä.^{7,25,28}

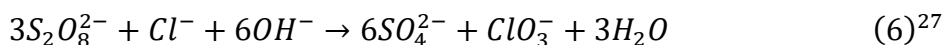
Nitraattipitoisuuden määrittämisessä on mahdollista käyttää useampia analyysitekniikoita, joiden soveltuvuus on riippuvainen näytematriisista ja sen aiheuttamista häiriötekijöistä. Merivesille käytetään laajasti jatkokäsittelyä, jossa nitraatti pelkistetään nitriitiksi ja annetaan reagoida 4-aminobentseenisulfoniamidin, sekä N-(1-naftyyli)-1,2-diaminoetaanidihydrokloridin kanssa.

Kyseinen reaktio tuottaa atsoyhdisteen, joka absorboi voimakkaasti valoa aallonpituudella 540 nm ja on erittäin herkkä. Nitraatin määrittämiseen voidaan käyttää myös ionikromatografiaa, elektroforeesia, UV-spektrofotometriaa mittausaallonpituudella 210 nm tai, värimuodostusta 2,6-ksylenolin kanssa sekä spektrofotometriaa aallonpituudella 310–370 nm.^{7,25} Tässä tutkielmassa keskitytään UV-spektrofotometrian, koska se on yksinkertaisempi ja nopeampi kuin muut yllä mainitut menetelmät.

4.2. Häiriöt hapetuksessa

Varsinaisen mittauksen lisäksi myös hapetusprosessi on analyysivirheen lähde, mikäli nitraatin saanto ei edusta todellista kokonaistypen pitoisuutta. Tämä on mahdollista, jos näyte kontaminoituu, tai mikäli hapetuksen saanto jää vajaaksi. Typen lähteitä voivat olla esimerkiksi reagenssien (kuten KS_2O_8 :n sisältämät epäpuhtaudet, joiden määrä vaihtelee toimittajan mukaan), tai ilmakehästä peräisin oleva typpikaasu. Viimeiseen viittaa tutkimus, jossa blank-näytteiden typpipitoisuutta eri kokoisissa astioissa seuraamalla on havaittu, että nitraatin saanto kasvaa, kun näytteen tilavuuden suhde astian kokoon laskee, eli ilman määrä autoklaavissa kasvaa. Tästä on tehty johtopäätös, että ilmakehän typpi voi myös konvertoitua nitraatiksi ja aiheuttaa suuren suhteellisen virheen erityisesti silloin, jos näytteen typpipitoisuus on alhainen.²⁹

Typen lisäksi kaivoksen vesinäytteet sisältävät muita aineita, joiden hapettuminen laskee persulfaatin hapetuskapasiteettia. Näitä ovat esimerkiksi sulfiitti, kloridi, muu kuin typpeä sisältävä orgaaninen aines, tiosyanaatti, jne. Esimerkiksi kloridi reagoi muodostaen kloraattia reaktioyhtälön 6 mukaan, jonka seurauksena hydroksidi-ionien pitoisuus ja pH laskevat. Käytännön kokeet kuitenkin osoittivat, että kloraatin muodostusreaktio on happokatalysoitu eikä tapahdu merkittävässä määrin emäksisissä olosuhteissa. Tästä voidaan tehdä johtopäätös, ettei se häiritse niin kauan, kun systeemillä on tarpeeksi puskurikapasiteettia neutraloimaan S_2O_8^- hajoamisessa muodostuvia H^+ -ioneja ja pH pysyy korkeana.²⁷



Toinen esimerkki on tiosyanaatti, joka voi tuottaa syanidi-ioneja persulfaattihapetuksella. Budaev et al. testasivat tyosyanaatin käsittelyä persulfaatilla, jossa tarkoituksena oli vähentää syanidikulutusta kultaliuotusprosessissa. Kokeessa tiosyanaattia saatiin onnistuneesti konvertoitua syanidi-ioneiksi käyttämällä rauta(III)-aktivoitua persulfaattihapetusta ($Fe^{3+}/S_2O_8^{2-}$). Kokeen olosuhteet (pH<7,0, huoneen lämpötila ja paine) poikkesivat merkitsevästi standardin olosuhteista (pH>9,7, 120° C, 200 kPa), mutta reaktiota ajoivat ($SO_4^{\cdot-}$), sekä mahdollisesti muut radikaalit. Vastaavia radikaaleja muodostu myös typen hapetuksessa, mikä viittaa siihen, että tyosyanaatin hajoaminen syanidiksi analyysin aikana on mahdollista. Luotettavien analyysituloksien saamisen lisäksi tämä on otettava huomioon turvallisuussyistä, koska näytteestä voi vapautta myrkyllistä syanidikaasua (HCN).³⁰ Vastaavalla tavalla täytyy huomioida matriisiaineiden yhteisvaikutus persulfaattiin hapetuskapasiteettiin ja määritettävä näytteiden kemiallinen hapenkulutus (COD), jonka raja standardin mukaan on 120 mg L⁻¹.²⁵

Muita saantoa laskevia tekijöitä ovat kaasujen karkaaminen näytteestä. Ammoniakki voi haihtua hapetuksessa, jossa korkea lämpötila vähentää kaasun liukenemista ja kaasu voi vuotaa autoklaavista, jos se ei ole tiivistä suljettu tai on rikki.

4.3. Häiriöt UV-mittauksessa

Nitraatti absorboi voimakkaasti säteilyä 210–220 nm aallonpituudella, mikä johtuu sisäisestä $\pi \rightarrow \pi^*$ virityksestä ja mahdollista pitoisuuden määrittystä suoraan persulfaattihapetuksen jälkeen.²⁰ Kyseinen menetelmä sopii erinomaisesti näytteille, joiden orgaanisen aineen pitoisuus on matala (kuten juomavesi), koska osa orgaanisista yhdisteistä absorboi säteilyä 220 nm aallonpituudella ja voi aiheuttaa spektraalisia häiriöitä. Esimerkiksi tyydyttyneet ketonit, aldehydit, karboksyylihapot, sekä kyseisten yhdisteiden johdannaiset absorboivat säteilyä alle 300 nm aallonpituudella.⁸ Monet orgaaniset yhdisteet absorboivat säteilyä myös 275 nm alueella, mikä mahdollistaa korjauksen referenssimittauksella edellyttäen, että absorbanssin 275 nm aallonpituudella on oltava enintään 5 % suurempi kuin aallonpituudella 210 nm. Tämä muuttaa UV-mittausta korjauksen kanssa käyttökelpoiseksi menetelmäksi tapauksissa, jossa

jäteveden matriisi sekä orgaanisen aineen laatu ja pitoisuus pysyvät samanlaisena, jolloin korjauksen teko on helpompaa.^{7,25}

Orgaanisen aineen lisäksi sulfaatti absorboi säteilyä aallonpituudella 195–207 nm ja on siten nitraatin absorptioalueella. Birkmann et al. mukaan sulfaatin molaarinen absorptiokerroin ($\epsilon_{195} = 25,34 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) nitraatin absorptiomaksimin aallonpituudella on matala verrattuna nitraattiin ($\epsilon_{195-210} = 8000-9000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ja häiriö on todennäköisesti pieni, kun otetaan huomioon nitraatin korkea pitoisuus hapetuksen jälkeen.²⁰ Sulfiittia ei otettu käsittelyyn tässä kappaleessa, koska se hapettuu muiden yhdisteiden kanssa näytteenkäsittelyn yhteydessä.

Aikaisemmin esitettyjen tuloksien sekä kuvan 3 perusteella rautahydroksidi jää mittaus alueen ulkopuolelle, mutta muiden rauta- ja tiosyanaattikompleksien spektrit sekä niiden vaikutus nitraatin absorptioaallonpituudella on otettava huomioon.

Vaihtoehtoinen menetelmä, jolla voidaan korjata orgaanisen aineen tai muiden yhdisteiden aiheuttamia häiriötä, on toisen asteen derivaatan käyttö. Kyseinen menetelmä antaa mahdollisuuden erottaa toisistaan päällekkäisiä spektrejä ja paikantaa mahdollisia spektraalisiä häiriöitä, jotka eivät muuten ole havaittavissa. Sitä voidaan käyttää myös varsinaisen mittauksen, mutta on otettava huomioon, että signaali-tausta-suhde on huonompi ja nitraatin absorptiohuippu siirtyy korkeampiin aallonpituuksiin derivoinnin jälkeen. Korkea rautapitoisuus (20 mg L^{-1}) voi aiheuttaa suurta virhettä tälle menetelmälle.^{7,9}

5. YHTEENVETO

Typen määrittäminen jätevedestä voi olla haastava prosessi johtuen monimutkaisesta matriisista, joka voi aiheuttaa sekä spektraalisia, että kemiallisia häiriöitä. Kirjallisuudessa esitetyt tulokset erilaisista häiriöistä ovat hyvää lähtötietoa, mutta ne ovat usein yksittäisille aineille mitattuja eivätkä ota huomioon kaikkia matriisiyhdisteitä ja eri spesieksiä. Tämän takia on olennaista selvittää matriisiyhdisteiden käyttäytyminen näytteissä sekä analyysiolosuhteissa, koska se auttaa ymmärtämään häiriömekanismeja ja löytämään ratkaisuja niiden korjaamiseksi. Vapaa rauta esimerkiksi laskee pH:ta analyysin aikana muodostamalla rautahydroksideja, mutta vapaan raudan pitoisuus on todennäköisesti pieni vedessä ja suurempia virhelähteitä ovat rautakompleksien sekä saostumien aiheuttamat spektraaliset häiriöt. Tässä tapauksessa pH:n nostaminen ei ratkaise ongelmaa vaan on määritettävä häiritsevän spektrin aiheuttama virhe ja selvitettävä voiko tilanteen korjata suodatuksella, laimennuksella, tai erilaisilla kalibrointinäytteillä, jossa mukana on tunnettu määrä häiritsevää ainetta. Muille häiriöaineille voi löytyä taas ratkaisu näytteenkäsittelyn yhteydessä, kuten helposti hapettava sulfiitti, jonka pitoisuus laskee ajan myötä.

Koska menetelmät eivät ole kehitettyjä jätevedelle, on hyvää myös testata eri tekijöiden kuten pH:n ja laimennuskertoimen vaikutusta optimiolosuhteiden saavuttamiseksi. Antavatko esimerkiksi eri laimennokset, joiden pH sekä typpi- ja häiriöaineiden pitoisuudet poikkeavat, samoja absorbanssituloksia IPB-menetelmässä, kun niitä suhteutetaan toisiinsa. Vastaavasti persulfaattihapetuksessa on tarkistettavaa, kuinka matalaksi pH laskee ja jääkö osa typpiyhdisteistä hapettamatta. Useammat tässä työssä ilmoitetut ionit/yhdisteet voivat häiritä mittausta, mutta lopullinen vaikutus tulee riippumaan häiriötekijöiden ja typen suhteesta sekä typen määrästä vedessä.

Näiden tietojen pohjalta kyseiset menetelmät voivat sopia jätevesilaitoksen tuote- ja poistovedelle, mikäli tässä mainitsematta jääneet mahdolliset raudan sekä tiosyanaatin kompleksit ovat mittausaallonpituuden ulkopuolella tai niiden vaikutus on pieni. Käytännön näkökulmasta katsoen kyseisten menetelmien etuja teollisuuden laboratoriossa ovat yksinkertaisuus, sekä halpa ja kompakti laitteisto. Lisäksi menetelmät ovat melko nopeita eivätkä vaadi suuria kemikaalimääriä, mikä vähentää laboratorion kuormitusta ja on tärkeä tekijä varsinkin silloin, kun kyseessä ovat päivittäin analysoitavat näytteet.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Teknologiant tutkimuskeskus VTT Oy. <https://cris.vtt.fi/en/publications/solutions-for-control-of-nitrogen-discharges-at-mines-and-quarries>, Jermakka J., Merta E., Mroueh U., *Solutions for control of nitrogen discharges at mines and quarries*, (haettu 20.11.2020).
2. Li D., Xu X., Li Z., Wang T., Wang C., *TrAC*. **2020**, *127*, 115890.
3. Rumble JR, Lide DR, Bruno TJ. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 2017.
<https://oula.finna.fi/Record/oula.1062404>.
4. Marsden JO., House CI., *The chemistry of gold extraction, second edition*, Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc; 2006.
https://oula.finna.fi/Record/oy_electronic_oy.9917621811806252.
5. Molins-Lagua C., Meseguer-Lloret S., Moliner-Martinez Y., Campíns-Falcó P., *TrAC*. **2006**, *25(3)*, 282-290.
6. Michalski R., Kurzyca I., *Pol. J. Environ. Stud.*, **2006**, *15(1)*, 5-18.
7. E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton, *Standard methods for the examination of water and wastewater 23rd edition*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.
https://www.academia.edu/38769108/Standard_Methods_For_the_Examination_of_Water_and_Wastewater_23nd_edition?email_work_card=view-paper.
8. Perkampus H., *UV-VIS spectroscopy and its applications.*, Berlin: Springer; **1992**.
<https://books.google.co.in/books?id=6ejwCAAAQBAJ&printsec=copyright#v=onepage&q&f=false>.
9. Skoog D., Holler F., Crouch S., *Principles of instrumental analysis*. 6. ed ed. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole; **2007**.
10. Searle P., *Analyst*. **1984**, *109(5)*, 549-568.
11. Cogan D., Cleary J., Fay C., *Anal. Methods*. **2014**, *6(19)*, 7606–7614.
12. Standardi, Suomen ympäristökeskus, *SFS-EN ISO 15923-1:2018*,
<https://online-sfs-fi.pc124152.oulu.fi:9443/fi/index/tuotteet/SFS/ISO/ID2/1/654758.html.stx>
(haettu 01.03.2020).
13. Khongpet W., Pencharee S., Puangpila C., Hartwell S., Lapanantnoppakhun S., Jakmunee J., *Microchem. J*. **2019**, *147*, 403–410.

14. Okumura M, Fujinaga K, Seike Y, Honda S., *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 365(5), 467–469.
15. Sequeira M., Diamond D., Daridon A., Lichtenberg J., Verpoorte S., Rooij NFd., *TrAC*. **2002**, 21(12), 816–827.
16. Krom M., *Analyst*. **1980**, 105, 305–316.
17. Tao H, Chen Z, Li X, Yang Y, Li G., *Anal Chim. Acta*. **2008**, 615(2), 184–190.
18. Giner-Sanz J., Leverick G., Pérez-Herranz V., Shao-Horn Y., *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167(13), 134519.
19. Ariza A., Linares P., Castro M., Valcárcel M., *J. Automat. Chem.* **1992**, 14(5), 181-183.
20. Birkmann J., Pasel C., Luckas M., Bathen D., *Wat. Pract. Technol.* **2018**, 13(4), 879-892.
21. Sabba F., DeVries A., Vera M., Druschel G., Bott C., Nerenberg R., *Rev. Environ. Sci. Bio.* **2016**, 15(4), 563–572.
22. Isaac A., Davis J., Livingstone C., Wain A., Compton R., *TrAC*. **2006**, 25(6), 589-598.
23. Tsunogai S., *Geochem. J.* **1971**, 5(4), 175-185.
24. Ngo T, Phan A., Yam C., Lenhoff H., *Anal. Chem.* **1982**, 54(1), 46–49.
25. Standardi, Suomen ympäristökeskus, *SFS-EN ISO 11905-1*, <https://online-sfs-fi.pc124152.oulu.fi:9443/fi/index/tuotteet/SFS/CENISO/ID2/1/12007.html.stx>, (haettu 01.03.2020).
26. Waclawek S., Lutze H., Grübel K., Padil V., Černík M., Dionysiou D., *Chem. Eng J.* **2017**, 330, 44-62.
27. Halstead J., Edwards J., Soracco R., Armstrong R., *J. Chromatogr. A.*, **1999**, 857(1), 337-342.
28. De Borba B., Jack R., Rohrer J., Wirt J., Wang D., *J. Chromatogr. A.* **2014**, 1369, 131-137.
29. Hagedorn F., Schleppi P., *J. Soil Sci. Plant Nutr.* **2000**, 163(1), 81-82.
30. Budaev S., Batoeva A., Tsybikova B., *Minerals Eng.* **2015**, 8, 88–95.

